第 42 卷 第 4 期
2022 年 8 月
桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology
Vol. 42, No. 4
Aug. 2022

基于离电压力传感机理的功能橡胶材料的制备与表征

王梅岚[1,2]，李 森[2]，常 煜[2]，曾若生[1]

（1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林 541004；
2. 中国科学院深圳先进技术研究院 仿生触觉与智能传感研究中心，广东 深圳 518055）

摘 要：为了使硅胶材料在柔性传感器中不仅仅作为电介质或基底材料，而且利用有效方法使其具有离电压力传感特性而在柔性传感中发挥更大的作用，通过对聚二甲基硅氧烷(PDMS)进行改性，在 PDMS 中加入有机电解液，并掺杂二氧化硅，使其具有离电压力传感特性，观察材料的微观形貌。通过对有机电解液含量、表面粗糙度的比较，对材料的力学性能和电学性能进行了研究。实验最终制备出 PDMS、有机电解液、二氧化硅质量比为 2∶1∶0.3，相应杨氏模量为 1.1 MPa，对应压力传感器灵敏度为 1.46 nF/(kPa·cm^2)的离子橡胶功能材料。

关键词：离电式传感；聚二甲基硅氧烷；有机电解液；浇筑；柔性传感

中图分类号：TB34；TQ34 **文献标志码**：A **文章编号**：1673-808X(2022)04-0279-05

Preparation and characterization of functional rubber materials based on the iontronic pressure sensing mechanism

WANG Meilan[1,2], LI Sen[2], CHANG Yu[2], ZENG Ruosheng[1]

(1. School of Material Science and Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;
2. Bionic Sensing and Intelligence Center, Shenzhen Institutes of Advanced Technology
Chinese Academy of Science, Shenzhen 518055, China)

Abstract: In order to make the silicone material not only as a dielectric or substrate material in the flexible sensor, effective methods were used to make it play a greater role in flexible sensing by having iontronic pressure sensing characteristics. By modifying polydimethylsiloxane (PDMS), organic electrolyte was added to PDMS and doped with silica to obtain iontronic pressure sensing characteristics, and the microscopic morphology of the material was observed. The mechanical and electrical properties of the material were investigated by comparing the organic electrolyte content and surface roughness. Finally, the ionic rubber consisting of PDMS, organic electrolyte, and silicon dioxide (the mass ratio is 2∶1∶0.3) possesses good mechanical property with the Young′s modulus of 1.1 MPa, and high sensitivity up to 1.46 nF/(kPa·cm^2).

Key words: iontronic sensing; PDMS; organic electrolyte; pouring; flexible Sensing

离电传感是建立在离子与电极界面间双电层(EDL)的形成和接触面积变化上的一种传感方式，一般利用液体电解质的固有离子特性来建立界面离子双电层(EDL)[1]。为了实现传感装置的机械稳定性，大多使用如离子凝胶和其他高分子化合物等柔性物质形式[2-9]。这些柔性物质材料大多可被设计成类似于某些固体的物理特性，以简化制造工艺，提高机械稳定性，在保持材料离子特性的同时，液体与电极直接接触形成 EDL[10]。

因为需要易于在任何方向上变形，材料需要具有弹性和柔软性，所以柔性压力传感器的基材通常会选择如硅胶、聚氨酯(PU)、氟化橡胶和热塑性弹性体等弹性体[11-20]。在某些情况下，这些弹性体基材可通过购买商业化薄膜或预聚合物套组(如硅胶)获得，这些预聚合物套组可先作为液体进行浇筑，然后热固化。特别是有机硅，易于加工，并可获得各种机械性能，非

收稿日期：2021-05-24
基金项目：广西自然科学基金(2017GXNSFGA198005)；广东自然科学基金(2019A1515010796)
通信作者：曾若生(1977－)，男，教授，博士，研究方向为钙钛矿发光材料及应用。E-mail：zengrsh@guet.edu.cn
引文格式：王梅岚，李森，常煜，等. 基于离电压力传感机理的功能橡胶材料的制备与表征[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：279-283.

常适合用于软器件。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)由－OSi(CH_3)$_2$－单元重复组成，是制备柔性传感器常见的一类硅橡胶材料，具备弹性、疏水性、优异的光学透明度、较低的介电系数、良好的生物相容性、化学惰性，使其在日常生活、电子化工等行业均具有广泛应用。固化前的PDMS 的流动性还可满足浇筑成型工艺。然而，PDMS 的导电率相当低，通常会将 PDMS 与其他导电材料相结合，以提高导电性。例如，Nie 等[21]为了使具有微结构的 PDMS 薄膜导电，在 PDMS 薄膜上涂覆了一层银(Ag)，该传感器具有良好的灵敏度(10 kPa^{-1})和高耐久性(10 000 次)，可用于监测肌肉运动和手腕脉搏；Li 等[22]在 PDMS 薄膜上沉积一层金(Au)，得到 PDMS/Au 电极，该基于电容传感机理，有着 PDMS/Au 电极的微图案传感器，具有灵敏度高和响应时间短等优越性能。

受离电式压力传感机理的启发，将离子电解质材料填充到 PDMS 材料中与其一同固化，使得 PDMS 材料具有离电压力传感特性。然而，离子电解质一般具有较强极性，PDMS 材料却属于非极性材料，这就需要挑选合适的分散剂来提高二者的相容性。研究发现[23]，在 PDMS 中加入二氧化硅(SiO_2)，将其作为分散剂，可有效改善 PDMS 与离子电解质相容性差的问题，并证实了 PDMS 作为离电压力传感橡胶实现传感功能的可能性。

1 实验

用分析天平按照 10∶1的质量比称量一定量的PDMS 前驱液和固化剂，手动搅拌后，放入搅拌脱泡机中进行脱泡。将柠檬酸三丁酯(TBC)与双三氟甲烷磺酰亚胺锂(Li[TFSI])按 19∶1的质量比称量后混合，并超声溶解，形成有机电解液。将溶解完全的有机电解液与 PDMS 前驱液按 1∶2的质量比混合后，放入搅拌脱泡机中脱泡 4 min。再按 5∶1的质量比称量混合液和二氧化硅，按少量多次的原则，将二氧化硅混入脱泡后的混合液中。将最终混合后的样品放入搅拌脱泡机中，进行搅拌与脱泡操作。在加工后的金属模具表面粘上砂纸，如图 1 所示，将脱泡后的融合液浇筑在模具表面，在模具中间加入垫片，用螺栓螺母对 2 块平板模具进行固定后，水平放入鼓风干燥箱，在 80 ℃温度条件下固化1 h。将固化后的模具从鼓风干燥箱中取出，去除金属模具，得到具有离电压力传感功能的固化成形的片状橡胶。

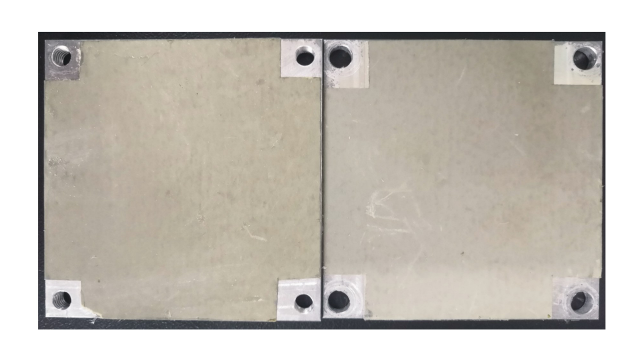
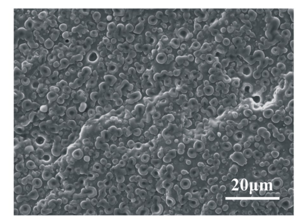


图 1 表面粘有砂纸的金属模具

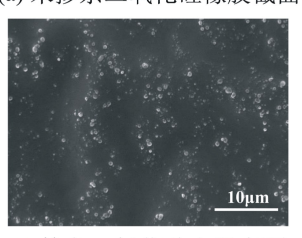
2 结果与讨论

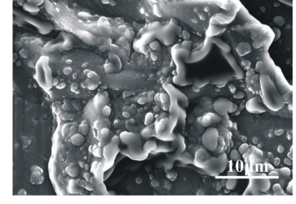
2.1 SEM 分析

图 2 为离子橡胶的 SEM 图像，其中图 2(a)、(b)为未掺杂二氧化硅和掺杂二氧化硅(占 PDMS 含量的 15%)的离子橡胶样品经扫描电子显微镜放大 2K 倍的截面图片。从图 2(a)、(b)可看出，未掺杂与掺杂二氧化硅的离子橡胶截面有很大不同。未掺杂二氧化硅橡胶的截面上有机电解液分散在 PDMS 网络内，不具有颗粒状物质；而经过掺杂的离子橡胶截面上存在二氧化硅吸附于 PDMS 结构中，与有机电解液相互导通，在橡胶内形成离子导电网络。图 2(c)、(d)为以掺杂 PDMS 质量 15%的二氧化硅的离子橡胶为对象，使用粗糙砂纸对橡胶表面进行粗糙处理前后的对比图。在放大 5 000 倍下，可看到粗糙处理后的离子橡胶表面具有凹凸不平的结构，与光滑表面相比，这种表面能够有效提高传感器的灵敏度。



(a) 未掺杂二氧化硅橡胶截面 (b) 掺杂二氧化硅橡胶截面





(c) 掺杂二氧化硅光滑表面 (d) 掺杂二氧化硅粗糙表面

图 2 离子橡胶扫描电镜图片离子橡胶扫描电镜图片

2.2 力学强度分析

为了研究有机电解液含量对离子橡胶拉伸强度

的影响,在二氧化硅含量为 PDMS 质量 15%的前提下,分别制备了 PDMS 和有机电解液(OE)质量比为 1∶2、1∶1、2∶1、4∶1的离子橡胶,使用测量应力应变的方法计算样品的杨氏模量。结果显示,质量比 1∶2的杨氏模量为 0.07 MPa,质量比 1∶1 的样品杨氏模量为 0.2 MPa,质量比 2∶1的杨氏模量为 1.1 MPa,质量比 4∶1的杨氏模量为 1.29 MPa。因此,PDMS 与 OE 不同质量比的离子橡胶,杨氏模量有很大不同,可根据不同应用场合选用相应杨氏模量的离子橡胶。图 3 为 4 种样品的杨氏模量,并在小图中展示了拉伸前、拉伸过程和断裂后的离子橡胶状态。由图 3 可知,离子橡胶依旧具有很好的可拉伸性能。

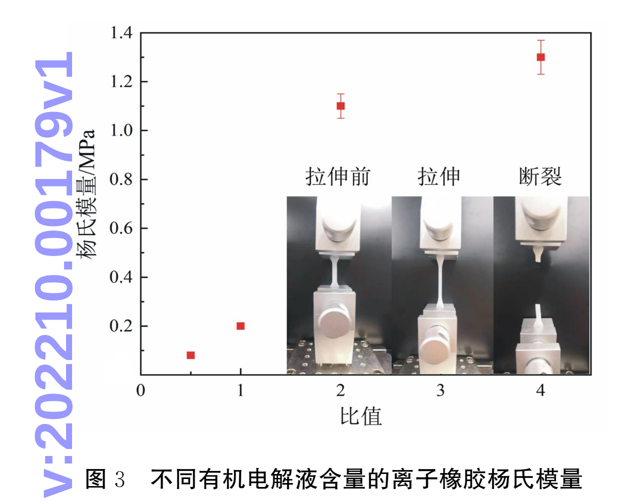


图 3 不同有机电解液含量的离子橡胶杨氏模量

离子橡胶为主要由 PDMS 构成,而 PDMS 具有可浇筑的特性,这种特性加上简单的固化工艺,可使离子橡胶轻易获得各种形状的模型。如图 4 所示,利用离子橡胶的可浇筑性可制备出形状不同的样品,充分体现了离子橡胶在目标形状上的可塑性,使得离电橡胶具有更大利用潜能,适用于更多应用领域。

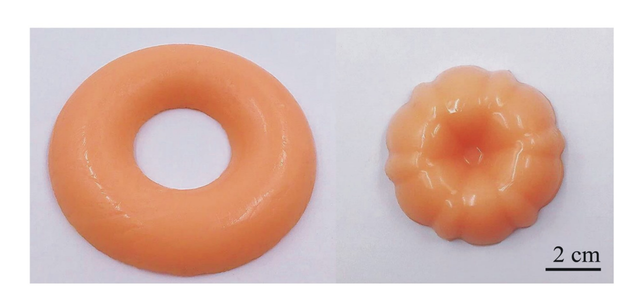


图 4 离子橡胶浇筑性体现

2.3 电学性能分析

如图 5 所示,将制备好的离子橡胶放置于 FPC 柔性印制电路表面,使其完全覆盖于柔性电路功能区域,与柔性电极组成一个柔性离电压力传感器,通过测量其受压后的电信号来研究离子橡胶作为柔性传感器中活性材料所具有的性能。

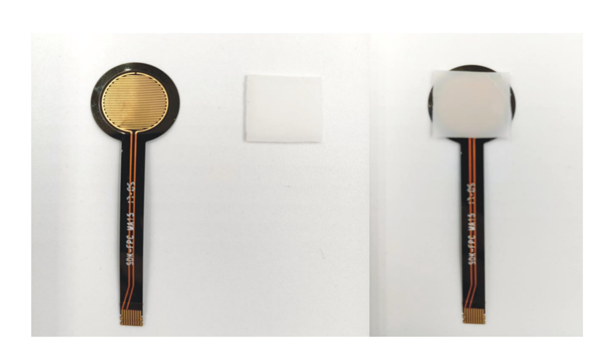


图 5 柔性离电压力传感器示意图

图 6 为不同有机电解液含量下的电容-压强响应曲线。从图 6 可看出,相同压强情况下,随着 OE 含量的提高,传感器的电容值增大,PDMS 与 OE 质量比为 1∶2的离子橡胶显示出优异的电容-压强响应。在 0~50 kPa 压强范围内,PDMS 与 OE 比值为 4∶1 的离子橡胶灵敏度为 0.26 nF/(kPa•cm^2),比值为 2∶1的离子橡胶灵敏度为 1.46 nF/(kPa•cm^2),比值为 1∶2的离子橡胶灵敏度为 5.78 nF/(kPa•cm^2),比值为 1∶1的离子橡胶灵敏度为 3.94 nF/(kPa•cm^2)。与此同时,比值为 1∶2和 1∶1的离子橡胶数据重复性变差,对压力响应范围小,且随 OE 含量的增高,离子橡胶的拉伸性变差;比值为 4∶1的离子橡胶虽然杨氏模量高,但材料灵敏度太小。研究选用适用性更广,且传感器灵敏度仍然在纳法级别,PDMS 与 OE 质量比为 2∶1的离子橡胶。

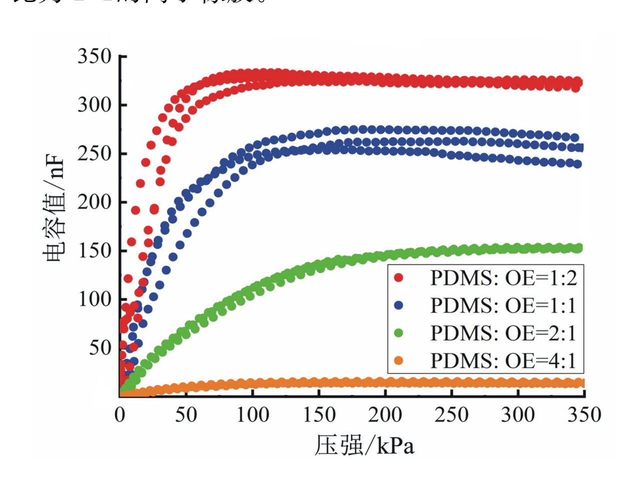


图 6 不同有机电解液含量下的离子橡胶电容-压强特性曲线

理论上,与光滑表面相比,粗糙表面具有更大的比表面积,在传感过程中具有更小的初始接触面积和较低的初始电容值,在受到压力刺激时,能够有效增加离子橡胶与电极的接触面积。接触面积与电容值

成正比，随着接触面积的增加，电容值也会增大。因此，粗糙表面可提高压力传感器的灵敏度。为研究粗糙度对橡胶电性能的影响，制作了 3 000、5 000、7 000 目 3 种粗糙度的橡胶表面，并用同种电极构成柔性压力传感器测量相应的电容-压强响应曲线，如图 7 所示。从图 7 可看出，随着粗糙度的减小，电容压力值也减小，相较于 5 000、7 000 目的粗糙度，表面为 3 000 目粗糙度的离子橡胶有着突出的电容压力响应值，且越粗糙的表面，传感器灵敏度越高。3 000 目表面粗糙度的离子橡胶传感器灵敏度为 1.3 nF/(kPa·cm^2)，而 7 000 目表面粗糙度的离子橡胶传感器灵敏度小于 0.1 nF/(kPa·cm^2)。

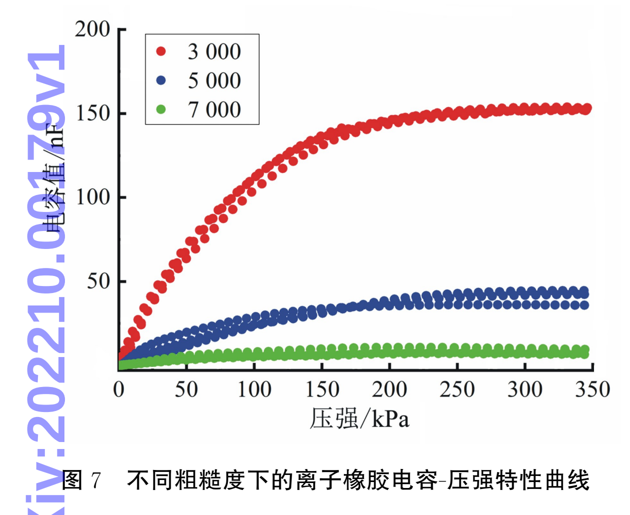


图 7　不同粗糙度下的离子橡胶电容-压强特性曲线

3　结束语

基于离电式压力传感原理，使用 Li[TFSI]与 TBC 构成有机电解液，并与二氧化硅掺杂至 PDMS 中，制备出具有离电压力传感特性的离子橡胶，并研究了有机电解液含量对离子橡胶力学、电学性能的影响。综合其他配比的离子橡胶，在有机电解液含量为 PDMS 含量的 50%，二氧化硅含量为 PDMS 含量 15%的情况下，可获得杨氏模量为 1.1 MPa，制成柔性压力传感器后灵敏度为 1.46 nF/(kPa·cm^2)的离子橡胶。在此基础上，利用离子橡胶的可浇筑性，在后续的实验中可帮助实现复杂形状电子皮肤的制备。

参考文献：

[1] CHANG Y, WANG L, LI R Y, et al. First decade of interfacial iontronic sensing: from droplet sensors to artificial skins[J]. Advanced Materials, 2020, 33(7): 2003464.

[2] WANG H F, WANG Z Y, YANG J, et al. Ionic gels and their applications in stretchable electronics[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2018, 39(16): 1800246.

[3] KIM J H, KIM S R, KIL H J, et al. Highly conformable, transparent electrodes for epidermal electronics[J]. Nano Letters, 2018, 18(7): 4531-4540.

[4] ZHU B W, LING Y Z, YAP L W, et al. Hierarchically structured vertical gold nanowire array-based wearable pressure sensors for wireless health monitoring[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(32): 29014-29021.

[5] CHORTOS A, LIU J, BAO Z A. Pursuing prosthetic electronic skin[J]. Nature Materials, 2016, 15(9): 937-950.

[6] YANG C H, SUO Z G. Hydrogel ionotronics[J]. Nature Reviews Materials, 2018, 3(6): 125-142.

[7] VALLEM V, SARGOLZAEIAVAL Y, OZTURK M, et al. Energy harvesting and storage with soft and stretchable materials[J]. Advanced Materials, 2021, 33(19): 2004832.

[8] LEE Y, SONG W J, SUN J Y. Hydrogel soft robotics[J]. Materials Today Physics, 2020, 15: 100258.

[9] LI S, PAN N, ZHU Z J, et al. All-in-one iontronic sensing paper[J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(11): 1807343.

[10] ZHU Z J, LI R Y, PAN T R. Imperceptible epidermal-iontronic interface for wearable sensing[J]. Advanced materials, 2018, 30(6): 1705122.

[11] GUO Y, GUO Z Y, ZHONG M J, et al. A flexible wearable pressure sensor with bioinspired microcrack and interlocking for full-range human-machine interfacing[J]. Small, 2018, 14(44): 1803018.

[12] GUO Y J, GAO S, YUE W J, et al. Anodized aluminum oxide-assisted low-cost flexible capacitive pressure sensors based on double-sided nanopillars by a facile fabrication method[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(51): 48594-48603.

[13] GUO W, ZHENG P, HUANG X, et al. Matrix-independent highly conductive composites for electrodes and interconnects in stretchable electronics[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2019, 11(8): 8567-8575.

[14] GURUNATHAN T, RAO C R K, NARAYAN R, et al. Polyurethane conductive blends and composites: synthesis and applications perspective[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(1): 67-80.

[15] LU Y Y, XU K C, ZHANG L S, et al. Multimodal plant healthcare flexible sensor system[J]. Acs Nano, 2020, 14(9): 10966-10975.

[16] JI Z Y, ZHANG X Q, YAN C Y, et al. 3D printing of photocuring elastomers with excellent mechanical

strength and resilience[J]. Macromolecular Rapid Communications,2019,40(8):1800873.

[17] ZHANG F,FENG Y Y,FENG W. Three-dimensional interconnected networks for thermally conductive polymer composites: design, preparation, properties, and mechanisms[J]. Materials Science and Engineering R-Reports,2020,142:100580.

[18] WEN N,ZHANG L,JIANG D W,et al. Emerging flexible sensors based on nanomaterials:recent status and applications[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2020,8(48):25499-25527.

[19] HE J,GUO X P,YU J B,et al. A high-resolution flexible sensor array based on PZT nanofibers[J]. Nanotechnology,2020,31(15):155503.

[20] HE J,ZHANG Y F,ZHOU R H,et al. Recent advances of wearable and flexible piezoresistivity pressure sensor devices and its future prospects[J]. Journal of Materiomics,2020,6(1):86-101.

[21] NIE P,WANG R R,XU X J,et al. High-performance piezoresistive electronic skin with bionic hierarchical microstructure and microcracks[J]. ACS Applied Materials and Interfaces,2017,9(17):14911-14919.

[22] LI T,LUO H,QIN L,et al. Flexible capacitive tactile sensor based on micropatterned dielectric layer[J]. Small,2016,12(36):5042-5048.

[23] 李森. 离电柔性压力传感技术及其应用研究[D]. 合肥:中国科学技术大学,2020:59-80.

编辑:张所滨